



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Gebrauchsmuster**
(10) **DE 298 16 963 U 1**

(51) Int. Cl. 6:
G 01 N 21/61

(21) Aktenzeichen: 298 16 963.0
(22) Anmeldetag: 10. 9. 98
(47) Eintragungstag: 10. 12. 98
(43) Bekanntmachung im Patentblatt: 28. 1. 99

(73) Inhaber:
KEMPE GmbH, 14532 Kleinmachnow, DE

(74) Vertreter:
Lüke, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 14195 Berlin

(54) Sonde zur Messung der Co₂-Konzentration in Flüssigkeiten

B 10.09.98

KEMPE GMBH
14532 Kleinmachnow

10.Sept.1998
(23042DE)

Sonde zur Messung der CO₂-Konzentration in Flüssigkeiten

Die Neuerung bezieht sich auf eine Sonde zur Messung flüchtiger Komponenten in Flüssigkeiten, aus einem rohrförmigen Sondenkörper mit einem axial angesetzten zylindrischen Membranfinger, mit einem in einem Hohlraum des Sondenkörpers angeordneten Sensor und mit Ein- und Ausläßen für ein Trägergas.

Eine Sonde der gattungsgemäßen Art ist aus der EP 0 054 537 B1 vorbekannt. Hierbei befindet sich der knopfförmige Gassensor, der vorwiegend aus gesintertem Zinn-Dioxid besteht und der Gase durch den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit erkennt, wobei die reduzierenden Gase an der Sensor-Oberfläche absorbiert werden, am Ende des rohrförmigen Sondenkörpers unmittelbar vor dem Auslaß des den zylindrischen Membranfinger durchdringenden Permeationskanales. Die Ein- und Aus-

lässe für das Trägergas befinden sich am hinteren Ende der Sonde und sind über einen ringförmigen Hohlraum im Sondenkörper mit dem zylindrischen Membranfinger bzw. über eine Axialbohrung im Sondenkörper mit dem durchströmten Gassensor verbunden. Nachteilig hierbei sind der aufwendige bauliche Aufwand der Sonde sowie die ungünstige Lage des Sensors im Strömungsweg des Trägergases.

Der Neuerung liegt von daher die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Sonde zur Messung flüchtiger Komponenten in Flüssigkeiten zu schaffen.

Zur Lösung dieser Aufgabe sieht die Neuerung vor, daß der Sondenkörper und der Membranfinger über ein von einem Permeationskanal durchdrungenes Verbindungsstück miteinander verbunden sind, in das der Träergaseinlaß zwischen einem Innen- und einem Außenrohr des Membranfingers mündet, daß im Hohlraum des Sondenkörpers ein CO₂-Sensor angeordnet ist und daß der Träergasauslaß am dem Verbindungsstück abgelegenen Ende des Hohlraums des Sondenkörpers angeordnet ist.

Durch die Verwendung des den Sondenkörper und den Membranfinger verbindenden Verbindungsstückes, das vom Permeationskanal durchdrungen ist, und in das der Träergaseinlaß zwischen einem Innen- und einem Außenrohr des Membranfingers mündet, wird ein einfacher und leicht zusammensetzbarer Aufbau der Sonde geschaffen, der es ermöglicht, vor der Verbindung des Sondenkörpers mit dem Verbindungsstück den CO₂-Sensor in den Hohlraum des Sondenkörpers einzuschieben. Da der

Trägergasauslaß am dem Verbindungsstück abgelegenen Ende des Hohlraumes des Sondenkörpers angeordnet ist, wird eine besonders günstige, vollständige Durchströmung des langgestreckten CO₂-Sensors ermöglicht.

In weiterer neuerungsgemäßer Ausbildung ist der CO₂-Sensor aus einer länglichen Meßküvette gebildet, an deren einen Ende ein Strahler in Form einer IR-Quelle und an deren anderen Ende ein Interferenzfilter mit einem Empfänger in Form eines IR-Detektors und an dessen Umfang Diffusionsspalte ausgebildet sind.

Durch die neuerungsgemäße Sonde wird die kontinuierliche Bestimmung der CO₂-Konzentration mittels einer Kombination aus einer den Membranfinger schlauchförmig umgebenen Silikon Permeationsmembran und dem CO₂-Sensor ermöglicht. Die Messung erfolgt direkt im Medium, dort wo CO₂ entsteht bzw. dort wo CO₂ direkt auf die Mikroorganismen wirkt, insbesondere auch im Gasstrom, sowohl unterhalb als auch oberhalb der unter Normaldruck erreichbaren CO₂-Sättigung, insbesondere ohne Aufbereitung des Meßgutes mit hoher Standfestigkeit und kurzer Ansprechzeit.

Der Membranfinger der in das Meßmedium eintauchenden Sonde trägt auf seiner Oberfläche einen spiralförmig angeordneten Kanal, der durch die schlauchförmige Silikon-Permeationsmembran abgedeckt ist, durch welche CO₂ permeiert (Tubing-Verfahren). Das permeierte CO₂ wird durch den Trägergasstrom aus N₂ definierten Durchsatzes zum CO₂-Sensor geführt. Die Messung beruht auf dem linearen Zusammenhang zwischen dem CO₂-Par-

tialdruck in der Flüssigkeit und der durch die Membran permeierenden CO₂-Menge. Die CO₂-Konzentration im Trägergas N₂ ist soweit entfernt von der Gleichgewichtskonzentration, daß die Rückdiffusion aus dem Trägergas in die Flüssigkeitsphase vernachlässigbar ist.

Für die Messung der CO₂-Konzentration in der Flüssigkeit sind verschiedene Standardgrößen an Sonden herstellbar, die sich hinsichtlich des Meßbereiches unterscheiden. Die Sonde ist in der Lage, CO₂-Konzentrationen bereits unter der Sättigungskonzentration zu erfassen. Bei einer bestimmten Sondenfläche ist der Meßbereich durch den über die jeweilige Düse eingesetzten Trägergasstrom definiert. Durch Wahl verschiedener Düsen ist jeweils eine Meßsonde verfügbar, mit der ein Bereich von 0 bis 50 % bzw. 0 bis 100 % der Sättigungskonzentration erfaßt werden kann. Außerdem ist eine Sonde herstellbar, die aufgrund ihrer geringen Permeationsfläche die Messung einer CO₂-Konzentration von 0 bis 500 % Sättigung, also bei Überdruck, ermöglicht.

Die gelöste CO₂-Konzentration in Fermentationsmedien ist das Ergebnis der CO₂-Bildung durch den mikrobiellen Prozeß unter CO₂-Abtransport. Die Messung erfolgt direkt in der Flüssigkeit, dort wo das CO₂ entsteht bzw. dort wo es direkt auf die Mikroorganismen wirkt. Daher ermöglicht die On-Line Messung z.B. eine Bewertung der Stoffwechselleistung der Mikroorganismen anhand der CO₂-Entwicklung und die Erfassung solcher CO₂-Konzentrationen, die einen bekannten, negativen oder auch positiven Einfluß auf den Stoffwechsel bzw.

das Wachstum von Mikroorganismen ausüben. Entsprechende Maßnahmen wie Austreiben von CO₂ durch Belüftung bzw. Rückführung von CO₂-haltiger Abluft können eingeleitet werden.

Insbesondere spielt CO₂ in der Getränkeindustrie eine bedeutende Rolle als qualitätsbestimmender Inhaltsstoff des Fertigproduktes und kann als solcher erfaßt werden.

Die Neuerung ist nachfolgend anhand eines in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispieles einer Sonde zur Messung flüchtiger Komponenten in Flüssigkeiten näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen Teil-Längsschnitt durch die Sonde, wobei der Meßverstärker und das diesem zugewandte Ende des Sondenkörpers in Ansicht dargestellt sind, und

Fig. 2 eine Prinzipdarstellung der neuerungsgemäß verwendeten CO₂-Sonde.

Die Sonde zur Messung flüchtiger Komponenten in Flüssigkeiten umfaßt einen Meßverstärker 1, einen Sondenkörper 2 mit einem Trägergasauslaß 3 und einen im Innern angeordneten langgestreckten Hohlraum 15 zur Aufnahme eines langgestreckten CO₂-Sensors 4, ein Verbindungsstück 5 mit einem Trägergaseinlaß 6 sowie einen Membranfinger 7 aus einem Außenrohr 8, einer

Schutzhülse 9, einer Permeationsmembran 10, einem Abschlußstück 11, einem Innenrohr 12 und einem axial durchgehenden Permeationskanal 13, der in den langgestreckten Hohlraum 15 für den CO₂-Sensor 4 führt. Der Trägergaseinlaß 6 mündet zwischen dem Außenrohr 8 und dem Innenrohr 12 des Membranfingers 7. Das Trägergas N₂ durchströmt den schlitzartigen Ringkanal zwischen Innenrohr 12 und Außenrohr 8. Der in das Meßmedium eintauchende Membranfinger 7 trägt auf seiner Oberfläche einen nicht näher dargestellten spiralförmig angeordneten Kanal, der durch die schlauchförmige Permeationsmembran 10 abgedeckt ist, durch die hindurch CO₂ im Tubing-Verfahren permeiert. Das permeierte CO₂ wird durch den Trägergasstrom N₂ definierten Durchsatzes über den Permeationskanal 13 zum CO₂-Sensor 4 geführt. Dieser ist im langgestrecktem Hohlraum 15 zwischen dem Verbindungsstück 5 und dem Trägergasauslaß 3 im rohrförmigen Sondenkörper 2 angeordnet, der auf seiner Außenseite mit radial umlaufenden Rippen 14 versehen ist.

Das Verbindungsstück 5 ist auf seiner zum Sondenkörper 2 hin gerichteten Seite mit einem Gewindeansatz 16 versehen, der in ein Innengewinde am freien Ende des langgestreckten Hohlraumes 15 eingreift. Das Außenrohr 8 des Membranfingers 7 ist mit einem Außengewinde 17 in ein Innengewinde 18 des zugeordneten Endes des Verbindungsstückes 5 eingeschraubt. Das Innenrohr 12 läuft im Bereich der Schraubverbindung 17,18 durch und endet nahe dem Gewindeansatz 16 des Verbindungsstückes 5, in dem das Innenrohr 12 mittels einer Ringdichtung 19 abgedichtet fixiert ist. Eine entsprechende Ring-

dichtung 20 ist am freien Ende des langgestreckten Hohlraumes 15 des Sondenkörpers 2 vorgesehen und dichtet das Verbindungsstück 5 ab.

Die Messung beruht auf dem linearen Zusammenhang zwischen dem CO₂-Partialdruck in der Flüssigkeit und der durch die Permeationsmembran 10 permeierenden CO₂-Menge. Die CO₂-Konzentration im Trägergas ist soweit entfernt von der Gleichgewichtskonzentration, daß die Rückdiffusion aus dem Trägergas in die Flüssigkeitsphase vernachlässigbar ist.

Als CO₂-Sensor 4 kommt ein langzeitstabiler CO₂-Meßwertgeber GMD/W20 zum Einsatz, der in der Lüftungstechnik unter der Marke CARBOCAP als Kohlendioxid-Sensor mit elektrisch abstimmbarem Interferometer für die NDIR-Gasanalyse bekannt ist. Dieser CO₂-Sensor 4 repräsentiert die neueste Generation von optischen Kohlendioxid-Sensoren. Der CO₂-Sensor 4 basiert auf dem Prinzip der Nichtdispersiven-Infrarot- Spektroskopie (NDIR) .

Der CO₂-Sensor 4 besteht aus einer länglichen Meßküvette 21, an deren einen Ende eine IR-Strahler-Quelle 22 und an deren anderen Ende ein abstimmbares Interferenzfilter 23 mit einem Empfänger 24, der als IR-Detektor ausgebildet ist, und an den eine Signalverarbeitungseinrichtung 25 angeschlossen ist, sowie aus an dessen Umfang ausgebildeten Diffusionsspalten 26. Das Meßverfahren der NDIR-Gasmeßtechnik mit dem CO₂-Sensor 4 arbeitet wie folgt. Gase absorbieren entsprechend ihrem jeweiligen Absorptionsspektrum

hindurchgelassen wird. Die Intensität der Strahlung wird vom nachfolgendem Empfänger 24 gemessen.

Das FPI wird anschließend auf einen anderen Spektralbereich umgestellt, der mit keiner anderen Absorptionsbande des Gases überlappt. Da in diesem Bereich keine Absorption stattfindet, werden vom Empfänger 24 nur die Transmissionseigenschaften des Systems gemessen und als Referenzsignal verwendet. Das Verhältnis zwischen dem ersten Signal und dem Referenzsignal ist ein Maß für die Absorption in der Meßzelle 24, woraus sich schließlich die Gaskonzentration ermitteln lässt. Das Meßsystem bietet einen deutlichen Vorteil hinsichtlich seiner Miniaturisierung, da das mechanisch angetriebene Filterrad der herkömmlichen Einstrahl-/Bifrequenz-Verfahren durch ein auf Siliziumbasis aufbauendes Mikrosystem, dem FPI, ersetzt ist.

Licht. Kohlendioxid (CO_2) absorbiert infrarotes Licht bei einer Wellenlänge von 4,26 nm. Das Gas wird bei optischen Verfahren durch die Meßküvette 21 geleitet, an deren einem Ende sich der IR-Strahler 22 und an dem anderen Ende sich das Interferenzfilter 23 mit dem Empfänger 24 als IR-Detektor befindet. Das Interferenzfilter 23 läßt nur die Strahlung der Absorptionsbande von Kohlendioxid (CO_2) durch. Die Intensität dieser Strahlung wird im Empfänger 24, d.h. im IR-Detektor detektiert und nimmt bei Zunahme der Gaskonzentration ab.

Der CARBOCAP baut auf einer neuartigen NDIR-Technologie auf und vereint die Vorteile der Einstrahl-/Bifrequenz-Methode mit der Einstrahl-/Unifrequenz-Methode. Er weist die gleichen Leistungsmerkmale hinsichtlich Stabilität und Genauigkeit auf wie das erstgenannte Verfahren, ist aber wie das zweite Verfahren wesentlich kleiner und einfacher aufgebaut, wodurch er mechanisch sehr viel zuverlässiger wird. Abgesehen von dem elektrisch abstimmbaren Spiegel im mikrosystemtechnisch hergestellten FPI gibt es in diesem System keine bewegten Teile, so daß es eine kompakte Einheit in Form eines Silizium-Chips darstellt.

Die IR-Strahlungsquelle 22 an der Stirnseite der Meßküvette 21 wird elektrisch gepulst, d.h. periodisch ein bzw. ausgeschaltet. Die Strahlung durchläuft die Meßküvette 21, wobei Photonen bei einer charakteristischen Wellenlänge vom Gas absorbiert werden. Das FPI ist als Filter so abgestimmt, daß nur Strahlung im Spektralbereich dieser Absorptionsbande des Gases

8 10-09-98

KEMPE GMBH
14532 Kleinmachnow

10.Sept.1998
(23042 DE)

S C H U T Z A N S P R Ü C H E

1. Sonde zur Messung flüchtiger Komponenten in Flüssigkeiten, aus einem rohrförmigen Sondenkörper mit einem axial angesetzten zylindrischen Membranfinger, mit einem in einem Hohlraum des Sondenkörpers angeordneten Sensor und mit Ein- und Auslässen für ein Trägergas,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Sondenkörper 2 und der Membranfinger 7 über ein von einem Permeationskanal 13 durchdrungenes Verbindungsstück 5 miteinander verbunden sind, in das der Trägergaseinlaß 6 zwischen einem Innen- und einem Außenrohr 8,12 des Membranfingers 7 mündet, daß im Hohlraum 15 des Sondenkörpers 2 ein CO₂-Sensor 4 angeordnet ist und daß der Trägergasauslaß 3 am dem Verbindungsstück 5 abgelegenen Ende des Hohlraums 15 des Sondenkörpers 2 angeordnet ist.
2. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der CO₂-Sensor 4 aus einer Meßküvette 21 gebildet ist, an deren einen Ende ein Strahler 22 (IR-Quelle) und an deren anderen Ende ein Interferenzfilter 23 mit einem Empfänger 24 (IR-Detektor) und an dessen Umfang Diffusionsspalte 26 ausgebildet sind.
3. Sonde nach der Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Sondenkörper 2 auf seiner Außenseite mit radial umlaufenden Rippen 14 versehen ist

6 10.09.98

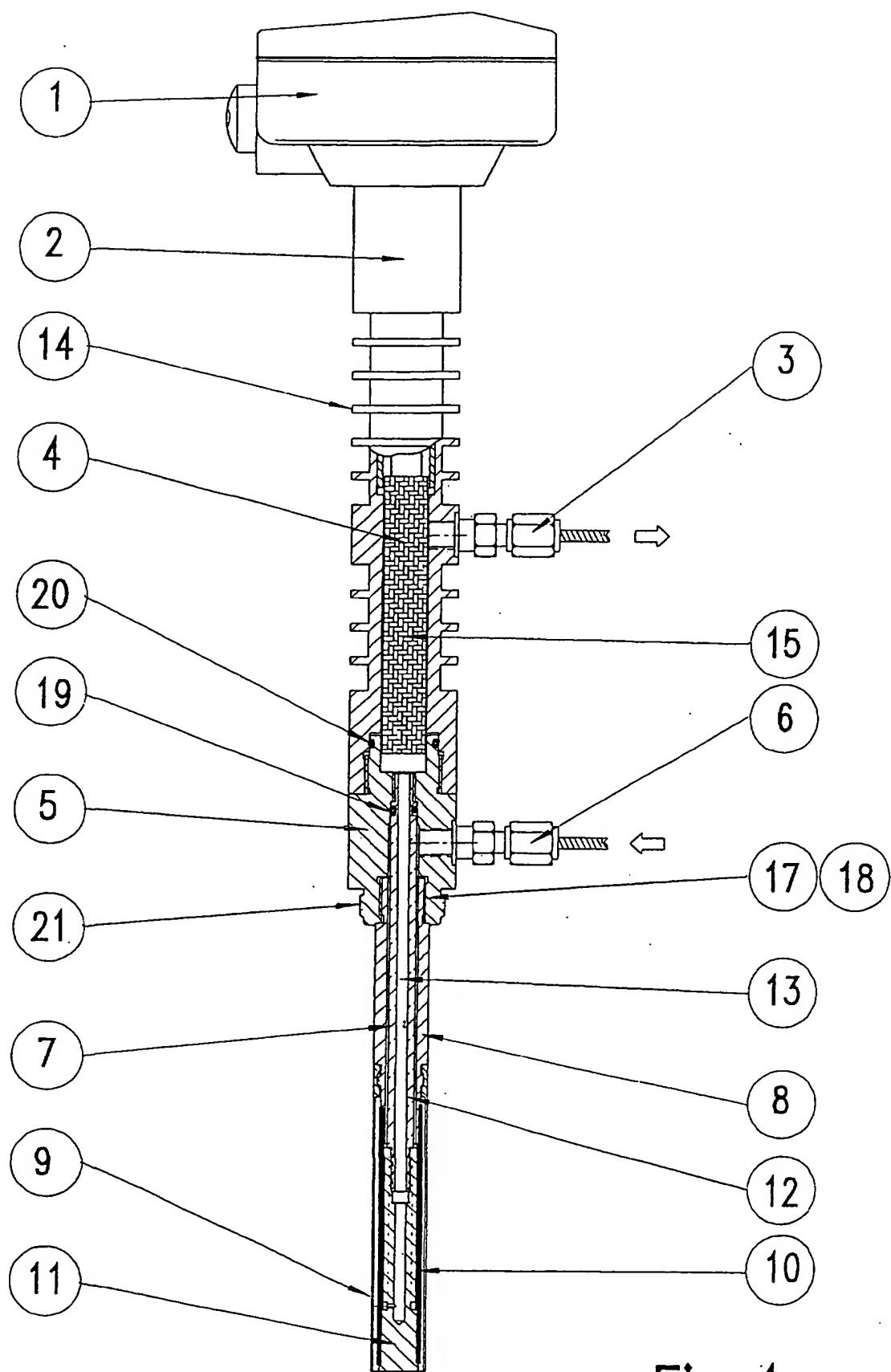


Fig. 1

6 10-09-96

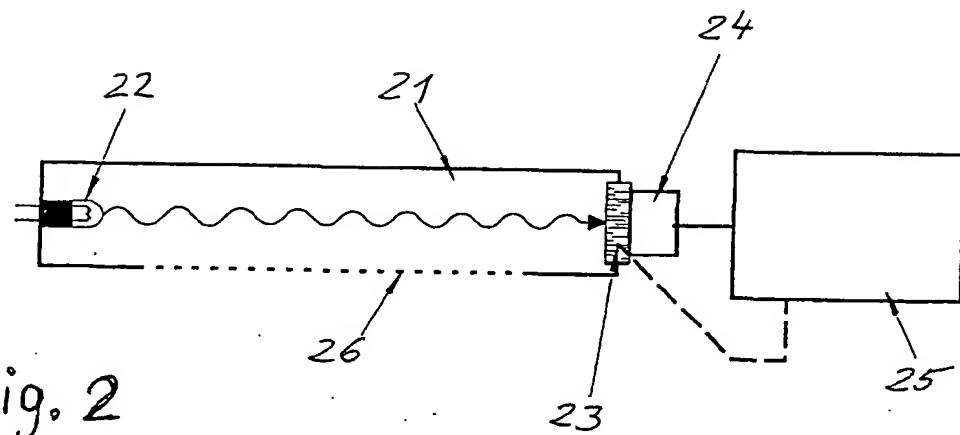


Fig. 2